

【資料】

LC-MS/MSを用いた野菜及び果実中残留農薬の一斉分析法の妥当性評価(第2報)

Validation Study on a Method for Simultaneous Determination of Pesticide Residues in Vegetables and Fruits by LC-MS/MS (2nd Report)

難波順子, 繁田典子, 藤本佳恵, 木下浩行, 金子英史, 岡崎志保

NAMBA Junko, SHIGETA Noriko, FUJIMOTO Kae, KINOSHITA Hiroyuki, KANEKO Hidefumi, OKAZAKI Shiho

要 旨

残留農薬の一斉分析に用いる LC-MS/MS の更新に伴い, LC-MS/MS を用いた野菜及び果実中残留農薬の一斉分析法の妥当性評価を厚生労働省の妥当性評価ガイドラインに従って行った。妥当性評価のガイドラインの目標値を満たしたのは, キャベツ 143 種類, ばれいしょ 142 種類, ほうれんそう 151 種類, りんご 146 種類, オレンジ 126 種類であった。野菜 3 農産物ともに目標値を満たす農薬は 134 種類, 果実 2 農産物ともに目標値を満たす農薬は 113 種類であった。検討した農薬の種類が増加や機器の感度の上昇等により, 目標値を満たす農薬数が LC-MS/MS の更新前と比較して大幅に増加した。

[キーワード: 残留農薬, 一斉分析法, 妥当性評価, 液体クロマトグラフタンデム質量分析計]

[Key words: pesticide residues, simultaneous determination, validation study, LC-MS/MS]

1 はじめに

平成 18 年に改正された食品衛生法により, 残留農薬等のポジティブリスト制度が導入され, 残留基準が設定されていない農薬等を含む食品については一律基準 (0.01 ppm) が適用となり, 基準に適合しない食品の販売等が禁止された。これに伴い, 監視対象の農薬等が大幅に増加し, 一斉分析法を用いた迅速かつ高感度な農産物中の残留農薬分析が求められるようになった。岡山県でも, 厚生労働省が示す「食品に残留する農薬, 飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について」(平成 17 年 1 月 24 日付け食安発第 0124001 号。以下「通知試験法」という。)の試験溶液調製法に準拠した一斉分析法により, 農産物中の残留農薬検査を GC-MS/MS 及び LC-MS/MS を用いて実施している。

当該検査においては, 厚生労働省が示す「食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインについて」(平成 19 年 11 月 15 日付け食安発第 1115001 号。以下「ガイドライン」という。)により, 食品の多様性等にも配慮の上, 分析機関ごと, かつ分析機器ごとに妥当性評価を実施することが求められている。当センターでは, これまでに代表的な 5 種類の野菜・果実における残留農薬の一斉分析法の妥当性評価の結果を報告してきたが^{1)~4)}, 令和 5 年度に LC-MS/MS を更新したことに伴い, 改めて妥当性評価を実施したので, その結果について報告する。

2 方法

2.1 試料

試料は, ガイドラインに野菜及び果実の代表的な食品として例示されている, キャベツ, ばれいしょ, ほうれんそう, りんご及びオレンジの 5 種類を用いた。

2.2 標準品及び試薬

農薬標準品: 関東化学製「農薬混合標準液 54」, 「農薬混合標準液 58」, 「農薬混合標準液 74」, 「農薬混合標準液 75」及び「農薬混合標準液 78」を用いた。各混合標準液を合わせ, 各農薬が 1.0 µg/mL となるようアセトニトリルを用いて混合標準原液を調製した。

その他の試薬等は既報³⁾のとおり用いた。

2.3 試験溶液調製方法

通知試験法に示されている試験溶液調製法である, GC/MS による農薬等の一斉試験法(農産物)の(2)果実, 野菜, ハーブ, 茶及びホップの場合に準拠して, 既報³⁾のとおり行った。

2.4 LC-MS/MS 装置及び条件

LC は島津製作所製 Nexera XR を使用した。MS/MS は SCIEX 社製 5500+ を使用した。LC-MS/MS 測定条件は表 1 及び表 2 に示した。

表1 LC-MS/MS 条件

Parameter	Setting
LC Conditions	
LC column	Waters製 XTerra MS C18 3.5 µm (2.1 mmID. x 15 cm)
Mobile phase	A: 5 mM 酢酸アンモニウム水溶液 B: 5 mM 酢酸アンモニウム メタノール溶液
Gradient (B%)	5 %(0 min)→20 %(1 min)→45 %(3 min)→65 %(7 min)→ 98 %(22-30 min)→5 %(30.2-35 min)
Column temperature	40 °C
Flow rate	0.3 mL/min
Injection volume	5 µL
Co-injection	H ₂ O 1 µL
MS Conditions	
Ionization mode	ESI (positive, negative)
Ion-spray voltage	5,500 V, -4,500 V
Turbo gas temperature	400 °C
Ion source gas (GS1)	60.0 psi
Ion source gas (GS2)	70.0 psi

2.5 検量線の作成

混合標準原液をメタノールで適宜希釈し、検量線用の2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 ng/mLの混合標準液を調製し、検量線を作成した。

2.6 定量

LC-MS/MS測定で得られた標準溶液及び試験溶液のピーク面積から絶対検量線により試験溶液中の濃度を求め、試料中の含量を算出した。なお、チオジカルブ及びメソミルについては、チオジカルブをメソミル含量に換算した値とメソミルの和を算出し、「チオジカルブおよびメソミル」として算出した。また、トリフルミゾール及びトリフルミゾール代謝物については、トリフルミゾール代謝物をトリフルミゾール含量に換算した値とトリフルミゾールの和を算出し、「トリフルミゾール」として算出した。

2.7 評価の方法

実験者1名が2併行5日間実施する枝分かれ試験計画に基づき、添加濃度0.1 ppm及び0.01 ppmの2濃度で添加回収試験を行った。ガイドラインに示された目標に従い、定量限界、選択性、真度及び精度を評価した。

3 結果及び考察

3.1 LC-MS/MS 測定条件の検討

LC-MS/MS測定条件の検討を行った。MS条件は、多成分を同時に感度良く測定するため、scheduled multiple reaction monitoring法(以下「sMRM法」という。)を採用した。sMRM法は各成分の予測される溶出時間帯のみをMRMでモニターする方法であり、成分数が多い測定でもデータ取り込み時間が極端に短くなることなく、各ピークのデータポイント数を十分に確保することができる。定量イオンと確認イオンのプリカーサーイオン(以下「Q1」という。), プロダクトイオン(以下「Q3」という。), デクラスタリングポテンシャル(以下「DP」という。)及びコリジョンエネルギー(以下「CE」と

表2 MRM 測定条件

No.	Name	定量イオン				定性イオン			
		Q1	Q3	DP ^{*1} (V)	CE ^{*2} (V)	Q1	Q3	DP(V)	CE(V)
1	<u>3-Hydroxy-carbofuran</u>	238	163	56	21	238	181	56	17
2	Abamectin B1a	890	305	71	33	890	567	71	19
3	Abamectin B1b	877	291	51	35	877	553	51	19
4	Acetamiprid	223	126	100	27	223	99	100	49
5	Acibenzolar-S-methyl	211	136	61	39	211	211	61	10
6	Aldicarb	208	116	46	11	208	89	46	20
7	Aldoxycarb	223	86	65	20	223	148	65	12
8	Amisulbrom	468	229	96	23	468	228	96	13
9	<u>Anilofos</u>	368	199	71	19	368	125	71	42
10	Azamethiphos	325	183	51	21	325	112	51	51
11	<u>Azinphos-methyl</u>	318	160	56	13	318	132	56	21
12	Azoxystrobin	404	372	71	19	404	344	71	29
13	Barban	275	258	36	11	277	260	36	11
14	<u>Benalaxyl</u>	326	148	51	29	326	91	51	49
15	Bendiocarb	224	167	68	12	224	109	68	25
16	Bensulide	398	314	80	15	398	158	80	33
17	Benthiavalicarb-isopropyl	382	180	32	43	382	197	32	26
18	Benzofenap	431	105	91	45	431	119	91	27
19	Bitertanol	338	269	41	15	338	70	41	25
20	Boscalid	343	307	106	27	343	140	106	27
21	<u>Bromacil</u>	261	205	61	19	261	188	61	37
22	Bromobutide	314	196	60	15	312	119	60	29
23	Bromobutide-debromo	234	116	72	16	234	91	72	40
24	<u>Buprofezin</u>	306	201	46	17	306	116	46	21
25	<u>Butachlor</u>	312	238	36	17	312	162	36	29
26	Butafenacil	492	331	66	29	492	180	66	63
27	Carbaryl	202	145	66	16	202	127	66	39
28	<u>Carbofuran</u>	222	165	65	17	222	123	65	29
29	<u>Carfentrazone-ethyl</u>	412	346	81	33	412	366	81	25
30	Carpropamid	336	139	76	27	336	103	76	55
31	Chlorbufam	224	172	43	12	224	154	43	24
32	Chloridazon	222	92	90	35	222	65	90	56
33	Chloroxuron	291	72	81	41	291	164	81	23
34	<u>Chlorpyrifos</u>	350	97	41	41	350	198	41	25
35	Chromafenozide	395	175	56	23	395	147	56	61
36	Clofentezine	303	138	91	21	303	102	91	47
37	Clomeprop	324	120	71	31	324	203	71	21
38	Cloquintocet-mexyl	336	238	51	21	336	192	51	37
39	Clothianidin	250	169	66	17	250	132	66	21
40	Cumyluron	303	185	71	17	303	125	71	43
41	Cycloate	216	83	66	19	216	154	25	17
42	Cyenoxyrafen	394	310	66	33	394	254	66	45
43	Cyflufenamid	413	295	81	21	413	203	81	57
44	Cymoxanil	199	128	86	13	199	111	81	25
45	Cyprodinil	226	93	96	45	226	77	96	63
46	Daimuron	269	151	66	17	269	91	76	55
47	Di-allate	270	86	56	21	270	43	56	49
48	<u>Diethofencarb</u>	268	226	51	14	268	124	51	44
49	Difenoconazole	406	251	81	37	406	337	81	23
50	Diflubenzuron	311	158	111	21	311	141	111	37
51	<u>Diflufenican</u>	395	266	96	33	395	246	91	45
52	<u>Dimethametryn</u>	256	186	51	27	256	68	51	61
53	Dimethirimol	210	71	86	45	210	140	86	31
54	<u>Dimethoate</u>	230	199	61	13	230	125	61	29
55	Dimethomorph E	388	301	76	27	388	165	76	43
56	Dimethomorph Z	388	301	76	27	388	165	76	43
57	Diuron	233	72	86	41	233	46	36	31

下線はGC-MS/MS項目

*1: Decluster Potential

*2: Collision energy

表2 MRM 測定条件(続き)

No.	Name	定量イオン				定性イオン				No.	Name	定量イオン				定性イオン			
		Q1	Q3	DP (V)	CE (V)	Q1	Q3	DP (V)	CE (V)			Q1	Q3	DP (V)	CE (V)	Q1	Q3	DP (V)	CE (V)
58	<u>Epoxiconazole</u>	330	121	76	27	330	101	76	63	114	Oxycarboxin	268	175	71	19	268	147	71	29
59	Ethiprole	397	351	80	23	397	255	80	47	115	<u>Paclobutrazol</u>	294	125	61	49	294	70	61	39
60	<u>Etiozazole</u>	360	141	100	47	360	113	100	70	116	Pencycuron	329	125	81	33	329	89	81	87
61	Famoxadone	392	331	90	15	392	238	90	23	117	Penthiopyrad	358	149	-70	-34	358	208	-70	-28
62	<u>Fenamidon</u>	312	92	56	37	312	236	56	21	118	Phenmedipalm	301	136	126	27	301	168	126	11
63	Fenobucarb	208	95	62	19	208	152	62	11	119	<u>Phosphamidon</u>	300	127	54	27	300	174	51	19
64	Fenoxaprop-ethyl	362	288	86	23	362	121	86	37	120	Phoxim	299	129	46	17	299	77	46	41
65	Fenoxycarb	302	88	63	28	302	116	63	16	121	Piperonyl butoxide	356	177	36	19	356	119	36	47
66	<u>Fenpropimorph</u>	304	147	54	39	304	117	81	71	122	Pirimicarb	239	72	68	34	239	182	68	21
67	Fenproximate_E	422	366	66	23	422	135	66	43	123	<u>Pirimiphos-methyl</u>	306	108	71	43	306	164	71	29
68	<u>Fensulfothion</u>	309	281	46	19	309	157	46	32	124	Prochloraz	376	308	75	15	376	266	75	23
69	Ferimzone	255	91	85	45	255	132	85	27	125	<u>Profenofos</u>	373	303	96	25	373	97	76	43
70	<u>Flamprop-methyl</u>	336	105	41	19	336	77	41	67	126	<u>Prometrin</u>	242	158	71	31	242	200	71	19
71	Flubendiamide	683	408	69	16	683	274	69	45	127	Propaquizafop	444	100	66	29	444	163	66	65
72	Fludioxonil	247	126	-50	-40	247	180	-50	-36	128	<u>Propoxur</u>	210	111	45	20	210	168	45	11
73	Flufenacet	364	152	46	27	364	194	46	17	129	<u>Pyraclifos</u>	361	138	71	49	361	257	71	30
74	Flufenoxuron	489	158	121	27	489	141	121	57	130	Pyraclonil	315	169	80	39	315	241	80	31
75	<u>Flumioxazin</u>	372	327	46	27	355	327	46	29	131	Pyraclostrobin	388	163	50	29	388	105	50	55
76	Fluometuron	233	72	75	39	233	145	75	49	132	Pyrazolynate	439	91	86	63	439	173	86	25
77	Fluopicolide	383	173	60	31	383	145	60	70	133	<u>Pyrazophos</u>	374	222	61	29	374	194	81	43
78	Fluridone	330	310	106	37	330	259	106	59	134	Pyrazoxyfen	403	91	71	61	405	91	71	61
79	Flusilazole	316	247	76	25	316	165	76	35	135	<u>Pyributicarb</u>	331	181	5	21	331	108	5	40
80	<u>Flutriafol</u>	302	123	64	39	302	109	66	43	136	<u>Pyridaben</u>	365	147	61	31	365	309	66	19
81	Furametpyr	334	157	86	39	334	290	86	23	137	Pyrifthalid	319	139	96	40	319	179	96	40
82	Furathiocarb	383	252	67	17	383	195	67	24	138	<u>Pyriminobac-methyl</u>	362	330	76	19	362	284	76	43
83	Hexaflumuron	459	439	-130	-18	459	175	-125	-44	139	<u>Quinoxifen</u>	308	197	91	45	308	162	91	63
84	Hexythiazox	353	228	96	21	353	168	96	33	140	Quizalofop-ethyl	373	299	106	25	373	271	106	33
85	Imazalil	297	159	61	31	297	255	61	21	141	Silafloufen	426	287	51	23	426	168	51	49
86	Imidacloprid	256	209	81	21	256	175	81	25	142	Simeconazole	294	70	71	35	294	73	71	45
87	Indanofan	341	175	61	21	341	187	61	19	143	Spinosyn A	733	142	111	37	733	98	111	81
88	Indoxacarb	528	150	95	35	528	203	95	51	144	Spinosyn D	747	142	111	47	747	98	111	79
89	Iprovalicarb	321	119	86	23	321	203	86	12	145	<u>Spirodiclofen</u>	411	313	72	17	411	295	72	36
90	Isouron	212	167	66	23	212	72	66	37	146	<u>Tebuconazol</u>	308	70	61	39	308	125	61	47
91	Isoxaflutole	360	251	76	24	360	144	76	75	147	Tebufenozide	353	133	76	23	353	297	76	15
92	<u>Isoxathion</u>	314	105	76	21	314	170	81	19	148	Tebuthiuron	229	172	61	21	229	116	61	35
93	<u>Kresoxim-methyl</u>	314	116	56	21	314	206	51	13	149	Teflubenzuron	381	141	81	53	381	158	81	23
94	Lactofen	479	344	101	21	479	223	101	49	150	<u>Terbacil</u>	215	159	-65	-22	215	73	-65	-44
95	Linuron	249	182	106	21	249	160	106	25	151	Tetrachlorvinphos	367	127	70	21	367	127	70	21
96	Lufenuron	509	175	-60	-46	509	326	-60	-24	152	<u>Tetraconazole</u>	372	159	120	39	372	70	120	47
97	<u>Malathion</u>	331	127	44	17	331	285	44	12	153	Thiabendazole	202	175	91	35	202	131	91	43
98	Mandipropamid	412	328	31	22	412	125	31	60	154	Thiacloprid	253	126	120	29	253	90	120	35
99	Mepanipyrim	224	106	101	35	224	77	101	49	155	Thiamethoxam	292	211	86	17	292	181	86	31
100	<u>Metaxyl</u>	280	220	51	19	280	192	51	21	156	Thiodicarb+Methomyl	355	88	55	27	355	108	55	21
101	Metconazole	320	70	61	43	320	125	61	51	157	Tiadinil	268	101	71	27	268	140	71	44
102	Methabenzthiazuron	222	165	66	21	222	150	66	41	158	Tolfenpyrad	384	197	71	38	384	145	71	38
103	<u>Methidathion</u>	303	145	41	15	303	85	41	29	159	Tralkoxydim	330	138	83	25	330	284	83	17
104	Methiocarb	226	169	60	14	226	121	60	25	160	<u>Triadimefon</u>	294	197	75	19	294	69	75	31
105	Methomyl	163	88	50	13	163	106	50	13	161	<u>Triadimenol</u>	296	70	25	35	296	227	25	13
106	Methoxyfenozide	369	149	71	23	369	91	71	65	162	Trichlamide	340	266	48	11	340	121	48	30
107	Monolinuron	215	126	66	23	215	148	66	21	163	<u>Trifloxystrobin</u>	409	186	49	23	409	206	49	21
108	Naproanilide	292	171	70	20	292	120	70	35	164	Triflumizole	346	278	46	17	346	73	46	23
109	Novaluron	493	158	86	27	493	141	86	69	165	Triflumizole metabolite	295	215	65	31	295	176	65	35
110	Oryzalin	345	281	-70	-24	345	78	-70	-72	166	Triflumuron	359	139	66	43	359	156	66	23
111	Oxadiazyl	341	223	71	21	341	151	71	31	167	Triforine	435	390	46	27	435	97	60	30
112	Oxamyl	237	72	58	25	237	90	58	11	168	Triticonazole	318	70	71	33	318	125	71	41
113	Oxaziclomefone	376	190	66	21	376	161	66	37	169	<u>XMC</u>	180	123	41	15	180	108	41	37

下線はGC-MS/MS項目

いう。)は、メーカー推奨値を参考にして、対象とした169種類の農薬を感度良く測定できる条件を設定した結果を表2に示す。LC条件は、既報³⁾を参考に検討したところ、数物質を除き、ピーク形状は良好であった。ピーク形状が不良であった物質(メソミル、オキサミル、ベンダイオカルブ、チオジカルブ、アセタミプリド及びジメトエート)は極性が高く、溶出の早い物質であったため、ピーク形状の改善を目的として、水を共注入したところ、全ての物質で良好なピーク形状が得られた。図1にメソミルのクロマトグラムを示す。

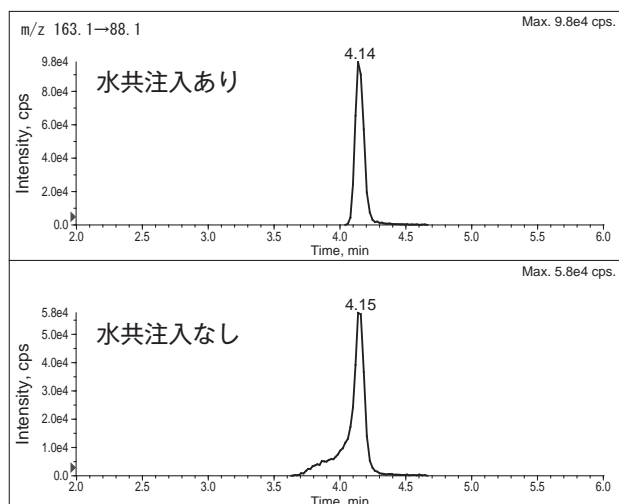


図1 メソミルのクロマトグラム

3.2 定量限界

検量線の最低濃度(2 ng/mL)から得られるピークのS/N比を確認したところ、全ての農薬が目標値のS/N比 ≥ 10 を満たしていた。また、検量線は良好な直線性(相関係数0.99以上)を示した。

3.3 選択性

添加していない試料を通知試験法に従って測定し、定量を妨害するピークの有無を確認したところ、今回用いたりんごからアセタミプリドが0.03 ppm検出された。そのため、今回はりんごを試料とした場合のアセタミプリドは評価できなかった。その他の物質は、ガイドラインに示された選択性の目標値を超えるような妨害成分は認められなかった。

3.4 真度及び精度

真度又は精度が目標値を満たさない野菜及び果実の詳細結果を表3及び表4、真度の分布を表5、真度及び精度が目標値を満たす農薬数を表6に示す。

真度の目標値(70~120%)を満たす農薬は、検討した167種類中128~163種類(添加濃度が0.1ppmと0.01ppmでそれぞれ、キャベツは151種類と144種類、

ばれいしょ151種類と146種類、ほうれんそう158種類と153種類、りんご163種類と150種類、オレンジ137種類と128種類)であった。目標値を満たさなかった農薬のうち、目標値の上限を超える農薬はりんごから回収されたエトキサゾールのみであり、他の農薬は全て目標値の下限未満であった。また、既報³⁾と同様に、オレンジは目標値を下回る農薬が他の農産物に比べて多く、これはイオン化抑制の影響⁵⁾と考えられる。

併行精度の目標値を満たした農薬は163~167種類であり、室内精度の目標値を満たした農薬は147~165種類であった。精度は、真度と比較して良好な農薬が多かった。なお、オレンジの室内精度の目標値を満たした農薬が150種類以下と他の農産物に比較して少ないが、これは真度が低い農薬が多く、これらの農薬が室内精度の目標値も満たさないためであった。

3.5 総合評価

ガイドラインの評価目標を全て満たす農薬は、キャベツは143種類、ばれいしょ142種類、ほうれんそう151種類、りんご146種類、オレンジ126種類(添加濃度が0.1ppmと0.01ppmでそれぞれ、キャベツは151種類と144種類、ばれいしょ148種類と146種類、ほうれんそう157種類と153種類、りんご161種類と150種類、オレンジ137種類と128種類)であり、野菜3農産物ともに目標値を満たす農薬は134種類、果実2農産物ともに目標値を満たす農薬は113種類であった。なお、更新前の機種での結果(検討した90種類の農薬のうち、キャベツ83種類、ばれいしょ80種類、ほうれんそう77種類、りんご75種類、オレンジ46種類)であり、野菜3農産物ともに目標値を満たす農薬は63種類、果実2農産物ともに目標値を満たす農薬は35種類³⁾)と比較して、対象とした農薬の種類の増加や機器の感度向上等により、野菜3農産物ともに目標値を満たす農薬数は2倍以上、果実2農産物ともに目標値を満たす農薬数は3倍以上と大幅に増加した。

また、表2、表3及び表4において下線を付している、GC-MS/MSと重複して検査している農薬47種類のうち、野菜3農産物ともに目標を満たしたのは44種類、果実2農産物ともに目標を満たしたのは39種類であった。このことから、両機種で測定することにより、農薬検出時の確認に有益な情報を得ることが期待できる。

表3 野菜の妥当性評価結果(真度又は精度が目標値を満たさない農薬)

農産物	キャベツ							ばれいしょ							ほうれんそう						
	0.1 ppm			0.01 ppm			総合判定	0.1 ppm			0.01 ppm			総合判定	0.1 ppm			0.01 ppm			総合判定
評価項目	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	全て適合	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	全て適合	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	全て適合
目標	70-120	<15	<20	70-120	<25	<30	△	70-120	<15	<20	70-120	<25	<30	△	70-120	<15	<20	70-120	<25	<30	△
Abamectin B1a	72	6	16	69	5	7	×	73	4	7	68	5	14	×	74	3	11	75	2	6	○
Acibenzolar-S-methyl	80	5	8	74	4	10	○	98	2	32	82	6	10	×	71	33	33	73	7	26	×
Benzofenap	74	7	9	63	11	13	×	77	2	8	65	3	14	×	76	2	5	69	3	9	×
Clofentezine	81	7	11	71	5	10	○	60	24	28	49	40	57	×	86	2	5	82	5	7	○
Clomeprop	64	7	18	59	19	19	×	60	4	12	51	8	15	×	66	4	13	60	3	20	×
Clothianidin	53	5	27	32	4	15	×	97	2	9	92	4	16	○	94	3	11	85	6	6	○
Cyfenoprafen	68	6	7	72	4	5	×	70	2	9	71	7	9	×	69	3	4	70	5	5	×
Cymoxanil	56	3	26	28	11	37	×	93	4	11	85	7	20	○	92	3	9	85	11	15	○
Cyprodinil	87	5	8	83	5	8	○	64	15	47	60	33	76	×	89	1	4	87	2	7	○
Difenoconazole	74	7	11	70	8	8	○	74	3	6	68	3	9	×	76	3	7	72	2	8	○
Dimethirimol	40	8	31	18	32	37	×	40	18	99	50	24	94	×	65	6	23	59	5	30	×
Etoazole	99	6	11	101	3	13	○	114	2	22	104	5	9	×	100	1	11	93	2	7	○
Fenoxaprop-ethyl	74	7	9	71	10	10	○	71	4	11	60	6	24	×	75	4	6	72	2	7	○
Flumioxazin	75	7	8	66	5	5	×	93	4	8	88	7	11	○	86	1	6	85	5	8	○
Imazalil	68	5	5	57	8	10	×	83	2	6	81	7	13	○	64	7	13	58	5	20	×
Lactofen	72	7	15	70	9	9	○	69	3	7	61	6	10	×	75	4	9	71	2	12	○
Mepanipyrim	84	6	8	81	6	7	○	83	4	15	66	34	63	×	84	5	7	84	3	10	○
Metconazole	69	9	14	63	16	16	×	68	6	10	56	5	9	×	71	4	10	65	3	12	×
Novaluron	68	7	17	65	12	13	×	68	3	10	60	5	11	×	70	4	13	65	2	16	×
Oxycarboxin	54	5	9	41	5	12	×	87	2	12	83	6	7	○	83	2	11	77	7	8	○
Prochloraz	72	7	9	64	7	10	×	84	3	6	77	5	13	○	80	2	6	74	2	7	○
Propaquizafop	70	6	18	69	9	9	×	57	2	25	37	16	42	×	71	5	15	67	3	18	×
Pyrazolynate	63	6	7	68	9	9	×	67	3	15	66	9	10	×	64	2	11	63	9	10	×
Quizalofop-ethyl	72	7	11	69	13	13	×	67	3	9	55	7	25	×	74	4	7	69	2	10	×
Silafluofen	72	8	16	65	3	15	×	77	4	9	72	4	11	○	73	3	12	75	2	11	○
Spinosyn A	57	20	30	53	9	19	×	65	17	34	54	16	35	×	57	9	28	54	16	34	×
Spinosyn D	62	20	23	59	11	11	×	58	10	32	59	16	29	×	64	11	18	60	15	24	×
Spirodiclofen	73	6	18	65	4	9	×	71	2	21	71	7	24	×	68	7	18	70	4	14	×
Teflubenzuron	69	7	18	62	9	14	×	69	2	7	59	7	14	×	72	3	11	65	3	15	×
Thiabendazole	89	4	5	85	3	7	○	89	3	10	63	29	57	×	92	1	3	91	3	7	○
Thiamethoxam	57	6	26	38	12	12	×	88	4	7	78	3	11	○	86	3	7	80	4	6	○
Tolfenpyrad	73	7	14	70	13	13	×	71	3	8	63	4	9	×	74	3	11	69	2	14	×
Tralkoxydim	54	11	59	62	41	41	×	65	9	50	62	17	28	×	75	2	33	80	6	9	○

下線はGC-MS/MS項目 目標値を満たさない

表4 果実の妥当性評価結果(真度又は精度が目標値を満たさない農薬)

農産物	りんご							オレンジ						
	0.1 ppm			0.01 ppm			総合判定	0.1 ppm			0.01 ppm			総合判定
	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)		真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	
目標	70-120	<15	<20	70-120	<25	<30	△	70-120	<15	<20	70-120	<25	<30	△
Abamectin B1a	75	1	6	69	5	13	×	78	2	13	79	4	12	○
Acetamiprid	117	3	5	411*	4	8	×	91	2	3	91	4	5	○
Acibenzolar-S-methyl	97	3	29	84	4	6	×	86	3	5	90	5	8	○
Barban	86	4	6	77	17	17	○	67	5	12	71	7	12	×
Benzofenap	80	3	6	68	4	17	×	78	2	7	73	5	16	○
Butafenacil	94	2	7	91	4	9	○	43	3	38	36	5	58	×
Chlorbufam	85	3	16	77	6	18	○	64	7	19	61	18	30	×
Chloroxuron	93	2	7	89	5	9	○	53	33	42	50	28	43	×
Chromafenozide	95	2	7	93	4	10	○	41	4	46	30	3	75	×
Clofentezine	74	5	15	61	18	25	×	73	3	8	65	9	25	×
Clomeprop	65	7	9	54	5	23	×	63	1	20	59	7	27	×
Clothianidin	86	3	5	72	5	8	○	68	5	14	56	7	31	×
Cumyluron	92	2	6	89	4	9	○	34	3	46	23	4	76	×
Difenoconazole	79	5	5	72	5	12	○	72	2	11	69	3	15	×
Diffubenzuron	90	4	7	83	5	12	○	54	4	20	50	3	31	×
Dimethirimol	65	4	25	54	12	40	×	82	2	5	81	3	11	○
Dimethomorph E	84	2	5	81	5	9	○	60	4	21	48	4	29	×
Ethiprole	82	3	13	77	8	17	○	71	3	24	58	5	34	×
Etoxazole	123	1	17	106	5	8	×	114	2	19	103	3	8	○
Fenamidone	89	2	6	80	6	8	○	58	4	26	45	8	34	×
Fenoxaprop-ethyl	78	5	7	68	3	14	×	75	1	10	75	5	13	○
Flamprop-methyl	92	3	8	89	5	10	○	40	5	44	30	7	75	×
Flumioxazin	88	3	5	81	6	6	○	67	6	11	60	4	19	×
Flusilazole	90	4	7	84	5	9	○	54	2	26	44	2	36	×
Flutriafol	88	2	6	87	6	6	○	68	6	17	47	13	33	×
Imazalil	80	2	9	74	8	16	○	62	27	27	65	18	25	×
Imidacloprid	82	3	11	69	4	12	×	81	3	8	72	4	14	○
Iprovalicarb	94	2	6	92	4	10	○	41	4	31	36	3	42	×
Mepanipyrim	90	2	10	88	3	13	○	53	3	9	45	3	14	×
Metconazole	72	7	7	61	6	15	×	67	2	15	62	7	20	×
Methabenzthiazuron	90	2	8	85	4	10	○	77	3	10	67	9	23	×
Methiocarb	86	2	14	81	4	16	○	75	3	20	64	6	33	×
Methoxyfenozide	96	1	6	97	6	8	○	66	4	26	72	2	39	×
Naproanilide	91	3	8	86	4	10	○	46	2	31	42	3	39	×
Novaluron	65	5	9	58	5	17	×	68	1	16	63	6	22	×
Propaquizafop	73	5	6	65	5	14	×	71	2	15	68	6	19	×
Pyrazolynate	72	4	10	68	6	11	×	67	5	11	65	4	8	×
Quizalofop-ethyl	75	5	6	66	5	16	×	73	1	11	71	6	16	○
Simeconazole	88	3	5	85	5	7	○	72	2	14	66	5	21	×
Spinosyn A	71	10	30	55	25	34	×	71	11	13	73	8	21	○
Spinosyn D	66	5	28	59	21	23	×	73	10	11	75	8	17	○
Spirodiclofen	75	2	25	70	4	29	×	76	2	16	81	4	21	○
Tebufenozide	97	1	11	97	3	14	○	72	2	19	64	2	26	×
Tebuthiuron	89	1	9	84	3	12	○	74	2	7	69	2	10	×
Teflubenzuron	71	4	10	60	3	20	×	70	2	13	68	8	19	×
Tiadinil	84	5	5	75	5	10	○	49	2	34	41	5	46	×
Tolfenpyrad	75	5	5	66	5	16	×	74	2	14	70	7	17	×
Traloxymid	72	3	25	60	19	28	×	53	1	32	37	6	72	×
Triadimefon	86	3	5	80	5	9	○	45	3	46	49	4	54	×
Triadimenol	86	4	6	79	6	8	○	54	3	26	45	4	39	×
Triflumizole	91	2	9	84	4	13	○	72	3	7	63	5	16	×
Triforine	82	2	10	75	6	13	○	69	4	15	66	3	19	×
Triticonazole	84	3	3	78	5	8	○	66	3	22	54	3	35	×

下線はGC-MS/MS項目

目標値を満たさない

*試料からアセタミプリドが0.03 ppm検出

表5 真度の分布

農産物	添加濃度	真度			
		50 %未満	50 ~70 %	70~120 %	120 %を超える
キャベツ	0.1 ppm	1	15	151	0
	0.01 ppm	5	18	144	0
ばれいしょ	0.1 ppm	1	15	151	0
	0.01 ppm	2	19	146	0
ほうれんそう	0.1 ppm	0	9	158	0
	0.01 ppm	0	14	153	0
りんご	0.1 ppm	0	3	163	1
	0.01 ppm	0	16	150	1*
オレンジ	0.1 ppm	8	22	137	0
	0.01 ppm	16	23	128	0

*試料からアセタミプリドが0.03 ppm検出

表6 妥当性評価試験の適合数

農産物	添加濃度	真度	併行精度	室内精度	総合評価		前機種総合評価		
キャベツ	0.1 ppm	151	165	160	151	143	134	83	63
	0.01 ppm	144	165	164	144				
ばれいしょ	0.1 ppm	151	163	157	148	142	134	80	63
	0.01 ppm	146	163	160	146				
ほうれんそう	0.1 ppm	158	166	163	157	151	134	77	63
	0.01 ppm	153	167	165	153				
りんご	0.1 ppm	163	167	161	161	146	113	75	35
	0.01 ppm	150	167	165	150				
オレンジ	0.1 ppm	137	165	148	137	126	113	46	35
	0.01 ppm	128	166	147	128				

4 まとめ

LC-MS/MSを用いた野菜及び果実中残留農薬の一斉分析法の妥当性評価を行い、次の結果を得た。

- (1) LC-MS/MS測定では169種類の農薬のMRM測定を行った。水を共注入したところ、全ての物質で良好なピーク形状が得られ、検量線の最低濃度(2 ng/mL)で十分な定量感度が全ての農薬で得られた。
- (2) 選択性は、りんごを試料とした場合のアセタミプリド以外の物質は、ガイドラインに示された選択性の目標値を超えるような妨害成分は認められなかった。
- (3) 真度の目標値を両添加濃度で満たす農薬は、検討した167種類中128~163種類(70~98%)であった。目標値を満たさなかった農薬のうち、目標値を超える農薬はりんごから回収されたエトキサゾールのみであり、他の農薬は全て目標値未満であった。
- (4) 併行精度の目標値を満たした農薬は163~167種類(98~100%)であり、室内精度の目標値を満たした農薬は147~165種類(88~98%)であった。真度と比較

して、精度は良好な農薬が多かった。

- (5) ガイドラインの評価目標を全て満たす農薬は、キャベツは143種類、ばれいしょ142種類、ほうれんそう151種類、りんご146種類、オレンジ126種類であった。野菜3農産物ともに目標値を満たす農薬は134種類、果実2農産物ともに目標値を満たす農薬は113種類であった。検討した農薬の種類の増加や機器の感度の上昇等により、目標値を満たす農薬数が大幅に増加した。

今後、監視業務の一環として、県内に流通する農産物の安全を確保するため、今回妥当性を評価した分析法を用いて、実態調査を継続して実施する予定である。

文 献

- 1) 難波順子, 浅田幸男, 赤木正章, 北村雅美, 肥塚加奈江: GC/MS/MSを用いた野菜類及び果実類中残留農薬の一斉分析法の妥当性評価(第1報), 岡山県環境保健センター年報, 38, 69-81, 2014

- 2) 難波順子, 浅田幸男, 赤木正章, 北村雅美, 吉岡敏行: GC/MS/MS を用いた野菜類及び果実類中残留農薬の一斉分析法の妥当性評価(第2報), 岡山県環境保健センター年報, 39, 143-152, 2015
- 3) 赤木正章, 浅田幸男, 難波順子, 北村雅美, 吉岡敏行ら: LC-MS/MS を用いた野菜及び果実中残留農薬の一斉分析法の妥当性評価(第1報), 岡山県環境保健センター年報, 40, 103-110, 2016
- 4) 難波順子, 金子英史, 浦山豊弘, 池田和美, 繁田典子: GC-MS/MS を用いた野菜類及び果実類中残留農薬の一斉分析法の妥当性評価(第3報) 岡山県環境保健センター年報, 44, 87-94, 2020
- 5) 山辺真一, 肥塚加奈江, 山本淳, 田邊英子, 今中雅章: LC/MS/MS による柑橘類中の残留農薬測定におけるイオン化抑制, 岡山県環境保健センター年報, 30, 123-126, 2006